

# 红色电子墨水显示材料的化学制备\*

郭慧林 王建平 王允韬 赵晓鹏\*\*

西北工业大学电流变技术研究所 141 信箱, 西安 710072

**摘要** 以聚乙烯(PE)改性大红粉为电泳颗粒, Span-80 为稳定剂, 四氯乙烯为分散介质, 制备了分散性和稳定性良好的电泳基液. 并以此基液为囊芯, 脲甲醛树脂为壁材, 采用原位聚合法制备了红色电子墨水微胶囊. 用红外光谱和显微照相技术对经表面改性的大红粉和所制备的红色电子墨水微胶囊进行了表征, 并初步研究了微胶囊的动态电场响应行为.

**关键词** 电子墨水 显示材料 电场响应

随着计算机技术的发展和因特网的普及, 通过计算机等媒介浏览“电子出版物”, 已经成为一种新的阅读方式. 但电子出版物无法取代日常的报纸和图书, 因为前者没有后者方便, 也不符合人们的阅读习惯. 最近, 电子纸引起人们的关注, 它是一种超轻、超薄的显示屏, 可以像报纸一样折叠起来. 这种电子纸的表面涂有一种由无数  $\mu\text{m}$  级胶囊组成的电子墨水<sup>[1,2]</sup>, 将胶囊内的颜料颗粒和深色染料溶液实现电泳显示, 从而抑制了电泳胶粒在大于胶囊尺度范围的团聚和沉积等缺点<sup>[3]</sup>, 提高了其稳定性, 延长使用寿命. 在电场的作用下, 颜料微粒能够感应电荷朝不同的方向运动, 并按人们的设定不断地改变所显示的图案和文字<sup>[4-6]</sup>. 它可以实现可逆、双稳态、柔性显示, 具有良好的可视性、低功耗、信息载入能力强、携带方便、制造低廉、无电磁辐射等优点<sup>[7,8]</sup>.

作者的研究组试图以红、绿、蓝三色颜料颗粒, 使用无色分散介质制备全彩色电子墨水微胶囊, 由三原色复配方法实现彩色显示, 研究其动态的响应行为, 促进全彩色电子墨水显示技术的发展. 陈洁明等将二氧化钛颗粒分散在聚乙烯醇水溶液中, 在其表面获得一层聚乙烯醇薄膜<sup>[9]</sup>, 并研究了这种颗粒的电泳显示液的稳定性; Comiskey 等将颗粒分散于熔融的低分子量聚乙烯中, 再通过喷雾干燥的方法在颜料颗粒的表面得到一层聚乙烯薄膜, 一是降低其密度, 二是使颜料颗粒表面带电, 并对电场做出响应<sup>[1]</sup>. 本文选用重沉淀法使聚乙烯

包裹在大红粉颗粒表面作为红色颜料, 使用 Span-80 为稳定剂, 无色四氯乙烯为分散介质, 以脲甲醛树脂为壁材采用原位聚合法制备红色电子墨水微胶囊<sup>[10]</sup>, 并初步研究了它在电场下的响应行为.

## 1 实验部分

### 1.1 颗粒的表面改性

将 3g 聚乙烯醇(PVA)在 80~100℃ 下搅拌溶解在 500 mL 去离子水中. 在 50 mL 0.1% 的聚乙烯醇水溶液中加入 0.2 g 纳米大红粉颗粒, 超声分散数分钟, 分散均匀, 静置 24 h. 以 3000 r/min 的速度离心, 并用无水乙醇洗涤、干燥, 即得到聚乙烯醇改性大红粉颗粒.

将 1g 低分子量聚乙烯(PE)在 80℃ 左右搅拌下溶解在 500 mL 环己烷中. 在 50 mL 0.02% 的聚乙烯醇溶液中加入 0.2 g 纳米大红粉颗粒, 超声分散数分钟, 分散均匀, 静置 24 h. 以 3000 r/min 的速度离心, 并用无水乙醇洗涤、干燥, 即得到聚乙烯醇改性大红粉颗粒.

### 1.2 囊芯(电泳基液)的制备

以 Span-80 为稳定剂, 分别取 30 mg 经聚乙烯醇和聚乙烯表面改性的大红粉, 超声分散于 6 mL 的四氯乙烯中做为囊芯.

### 1.3 电子墨水微胶囊的制备

本实验以脲甲醛树脂为壁材用原位聚合法制备

2003-03-18 收稿, 2003-06-06 收修改稿

\* 国家自然科学基金重大项目(批准号: 90101005)和国家杰出青年科学基金(批准号: 50025207)资助

\*\* 联系人, E-mail: xpzhao@nwpu.edu.cn

微胶囊。将硫脲按 1:1~1.5 的物质的量比溶解于甲醛溶液中,用三乙醇胺调节 pH 值为 7~8,在 70~85℃ 下回流反应 1h 得到粘稠的液体,冷却后用 2 倍的水稀释形成稳定的脲甲醛预聚体溶液。将预聚体溶液与 3~5 倍体积的蒸馏水混和,加入囊芯溶液,快速搅拌 5 min 后,用盐酸调节 pH 为 2~4,在室温搅拌下反应 1~1.5h,然后,在 60℃ 下反应 1~2h,得到包覆了纳米大红粉和四氯乙烯的微胶囊。乳液过滤、洗涤、干燥、筛分,得到一定尺度范围的红色电子墨水微胶囊。

#### 1.4 测试

用连接 CCD (Fujitsu 公司) 的 ALPHAPHOT-2 YS2-H 生物显微镜 (Nikon 公司) 观察制备的电子墨水微胶囊,通过视频捕捉卡采集图象,观察微胶囊在电场下的响应行为,并进行灰度处理;红外光谱在 Equinox55 型红外光谱仪上测定 (400~4000  $\text{cm}^{-1}$ ),以 KBr 压片。

## 2 结果和讨论

### 2.1 大红粉颗粒表面改性的研究

图 1 是大红粉颗粒改性前后的红外光谱图,经

聚乙烯醇改性的效果不明显。而用聚乙烯改性后 C—H 键在 2917, 2848  $\text{cm}^{-1}$  处的透射增强,并向红移动了 5  $\text{cm}^{-1}$ ; 1740  $\text{cm}^{-1}$  处的透射略有加强,且蓝移 4  $\text{cm}^{-1}$ 。可以看出,聚乙烯确已包裹在大红粉的表面。经表面改性后,颜料颗粒在四氯乙烯中的分散性能得到很大提高,且在实施微胶囊包覆过程中,颜料能够保持在囊芯中,不会进入连续相水中。图 2 为大红粉颗粒改性前后在四氯乙烯中的分散状况,可以看出聚乙烯的包覆大大改善了大红粉的亲油性,并使颗粒粒径得到细化。

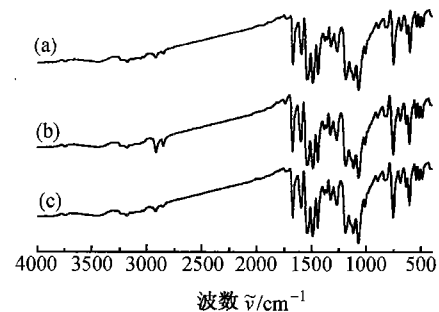


图 1 大红粉颗粒的红外光谱图  
(a) 未改性; (b) 经 PE 改性; (c) 经 PVA 改性

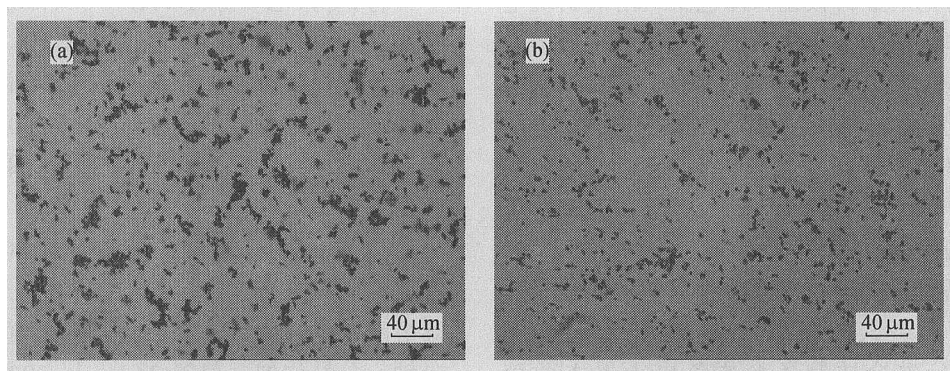


图 2 大红粉在四氯乙烯中的分散情况  
(a) 未改性; (b) 经 PE 改性

### 2.2 电子墨水微胶囊的表征

**2.2.1 微胶囊的红外光谱** 图 3 是红色电子墨水微胶囊的红外光谱图,可以看出,其中只存在脲甲醛树脂的 C=O (1645  $\text{cm}^{-1}$ ), C—N (1550  $\text{cm}^{-1}$ ), N—H (1251  $\text{cm}^{-1}$ ) 键的伸缩振动光谱,并未发现四氯乙烯及大红粉的特征红外吸收峰,说明脲甲醛树脂膜已将囊芯包覆,形成了微胶囊。

**2.2.2 微胶囊的显微图片** 图 4(a), (b) 为以聚乙烯改性大红粉为颜料颗粒制得的红色电子墨水微胶

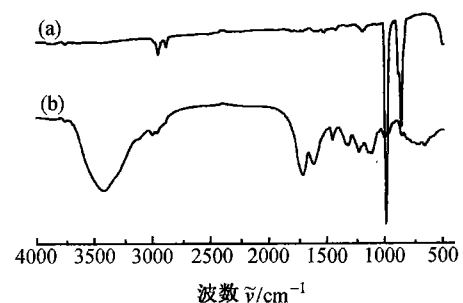


图 3 电子墨水微胶囊的红外光谱  
(a) 四氯乙烯; (b) 微胶囊

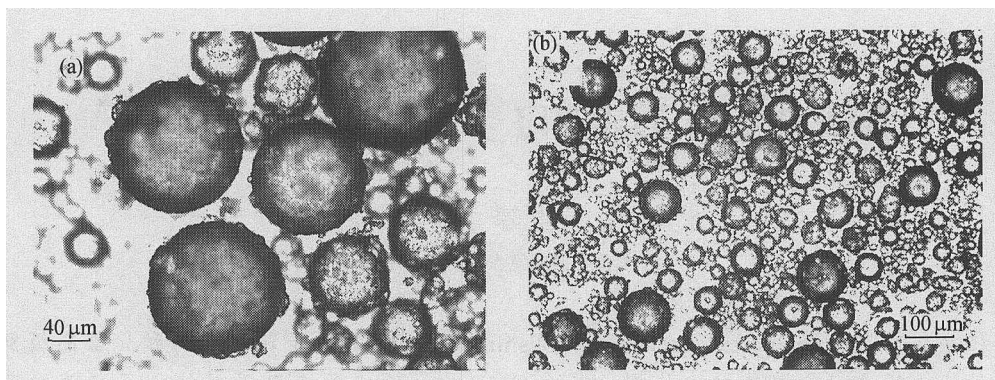


图4 红色电子墨水微胶囊的显微照片

(a) 放大400倍; (b) 放大100倍

囊的显微照片。可以看出,以硫脲和甲醛水溶液为原料进行原位聚合获得的微胶囊透明、坚固,且形状规则。

### 2.3 微胶囊的电场响应行为

本实验采用自制的显微电泳池,它是由两块相距1mm的平行铜电极组成,电极上各引出一导线供施加电场。图5(a)为未加电场时的微胶囊图片,

其中红色颜料颗粒随机分布;当对微胶囊施加  $E = 120 \text{ V/mm}$  的电场时,可以看出颗粒迅速向负极板方向移动(图5(b), (c)),表明所制得的红色电子墨水微胶囊在电场下有明显的动态响应行为,且颗粒在四氯乙烯中带正电荷。研究还发现,微胶囊的干燥程度对电场响应行为影响很大,若微胶囊干燥不彻底,则几乎没有响应行为。

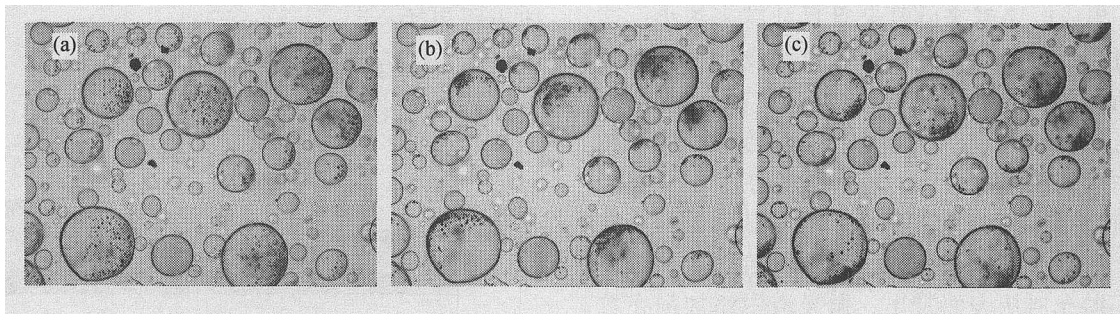


图5 微胶囊在电场下的动态响应行为

(a)  $E = 0$ ; (b)  $E = 120 \text{ V/mm}$ ; (c)  $E = -120 \text{ V/mm}$

## 3 结论

以聚乙烯改性大红粉,它在四氯乙烯中具有良好的分散性和稳定性;用Span-80作稳定剂,以脲甲醛树脂为壁材,采用原位聚合法制备了红色电子墨水微胶囊,它在  $E = 120 \text{ V/mm}$  的电场下,表现出动态响应行为。

### 参考文献

- 1 Comiskey B, et al. An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic display. *Nature*, 1998, 394: 253
- 2 Albert J, et al. Microencapsulated electrophoretic display. US P 5961804, 1999
- 3 Murau P, et al. The understanding and elimination of some suspension instabilities in an electrophoretic display. *J Appl Phys*, 1978,

- 49: 4820
- 4 Rogers J, et al. Paper-like electronic display: Large-area rubber-stamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2001, 98: 4835
- 5 Satoshi Inoue, et al. High-resolution microencapsulated electrophoretic display (EPD) driven by poly-Si TFTs with four-level grayscale. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2002, 49: 1532
- 6 川居秀幸,等.電気泳動ディスプレイ工業材料(日),2000,48:38
- 7 Robert W. Printing screens. *Nature*, 1998, 394: 225
- 8 赵乾,等.一种新型显示材料——电子墨水的研究进展.材料导报,2002,16(1):39
- 9 陈洁明,等.电泳图象显示液的制备与稳定性研究.华南理工大学学报(自然科学版),1995,23(10):148
- 10 赵晓鹏,等.一种红色电子墨水显示材料及其制备技术.中国专利(申请号)02139477.6,2002